

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-314131

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C02F 1/28
B01J 20/20
C01B 31/12
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/58

(21)Application number : 08-140345

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.06.1996

(72)Inventor : FUKUNAGA TETSUYA
YANAGI JUICHI

(54) MATERIAL FOR WATER PURIFICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain active carbon by chemical activation which has a good residual chlorine removing property by a method in which a mixture of an active carbon raw material and an activation chemical is reacted, and the reaction product is molded, burned, washed, and heat-treated in inactive gas not containing oxygen.

SOLUTION: Wood powder as an active carbon raw material and a 75wt.% zinc chloride aqueous solution as an activation chemical is mixed in a paddle mixer, and the mixture is reacted at about 180° C for about 5min. The reaction product is introduced to an extruder and pelletized at about 160° C. The pellets are burned at about 650° C for about 60min, and the product, after being washed with hydrochloric acid, is washed with hot water to remove zinc chloride. Chemically activated molded active carbon obtained by drying is heated in nitrogen. In the heat treatment, the temperature is elevated to a room temperature of about 800° C at a speed of about 10° C/min, and the product is kept at that temperature for about 30 min in inactive gas not containing oxygen.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3695845

[Date of registration] 08.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

F

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-314131

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/28			C 0 2 F 1/28	D
B 0 1 J 20/20			B 0 1 J 20/20	D
C 0 1 B 31/12			C 0 1 B 31/12	
C 0 2 F 1/50	5 1 0		C 0 2 F 1/50	5 1 0 A
	5 2 0			5 2 0 A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-140345

(22) 出願日 平成8年(1996)6月3日

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 福永 哲也

大阪府松原市上田6丁目1番23号

(72) 発明者 柳 寿一

兵庫県川辺郡猪名川町若葉2-50 B-809

(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 浄水用材

(57) 【要約】

【課題】 残留塩素の除去に優れた成型活性炭を薬品賦活法により製造する浄水用材を提供する。

【解決手段】 薬品賦活しうる活性炭原料と賦活薬品との混合物を常法により反応させてえられる反応物を成型し、次いで焼成、洗浄した後、実質的に酸素を含まない不活性ガス中で熱処理して得られた活性炭からなる浄水用材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 薬品賦活しうる活性炭原料と賦活薬品との混合物を常法により反応させて得られる反応物を成型し、次いで焼成し、洗浄した後、実質的に酸素を含まない不活性ガス中で熱処理して得られた活性炭からなる浄水用材。

【請求項2】 薬品賦活しうる活性炭原料と賦活薬品との混合比が、乾燥固形物重量で1/1～1/2、5である請求項1記載の浄水用材。

【請求項3】 不活性ガス中での熱処理温度が、400～1200℃である請求項1又は2記載の浄水用材。

【請求項4】 賦活成分が、塩化亜鉛、塩化カルシウム又はリン酸である請求項1～3のいずれかに記載の浄水用材。

【請求項5】 活性炭が、銀添着されている請求項1～4のいずれかに記載の浄水用材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、浄水用材に関し、より詳細には、残留塩素の除去に有効な浄水用材に関する。

【0002】

【従来の技術】水道水は、殺菌目的で使用された塩素の影響により、臭味を呈したり、フミン質等の天然有機物と反応して発ガン性物質のトリハロメタン類を生成したりすることがある。これらの除去手段として、従来から吸着力が優れた活性炭を用いた浄水器が使用されている。一般に、活性炭は、賦活方法により薬品賦活炭とガス賦活炭に分類され、薬品賦活では主に塩化亜鉛やリン酸が用いられているが、そのほとんどは粉末炭である（以後、塩化亜鉛賦活、リン酸賦活等を総称して「薬品賦活」と記す）。ガス賦活では圧倒的に水蒸気賦活が多く、形状も多様で粉末状、破砕状、顆粒状、球状、円柱状、粒状又は繊維状などがある。近年は浄水器の小型化、高性能化に伴い、ヨウ素吸着性能、メチレンブルー吸着性能などの優れた高表面積を有する活性炭が望まれているため、一般的な水蒸気賦活法では時間や温度をかけて高賦活化が進んでいる一方、炭素原料を水酸化アルカリで賦活して得られる活性炭も製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記に示した水蒸気賦活法を用いて製造された活性炭は、賦活収率が非常に低いなどの要因から、安価に得ることができないのが現状である。また、水道水中には、残留塩素、トリハロメタンのほか、農薬等の有害物等分子径や化学的性質が異なる被吸着物が混在している場合があり、これらの被吸着物の多様化により、浄水用材となる活性炭の吸着に影響を及ぼす細孔構造の厳密な制御が必要となってきた。

【0004】これに対して、薬品賦活炭の場合には、活

性炭原料に対する賦活薬品の割合を変えることにより容易に細孔を制御できるという利点があるが、蛇口直結型の浄水器などに使用する場合には、活性炭にかかる圧損失が大きくなるような形状は好ましくなく、また、微粉の発生を抑制する観点からも粉末炭や強度の劣る形状は好ましくない。つまり、一般に粉末炭として製造される薬品賦活炭は、物理的性状からこのような浄水器用途には望ましくないといえる。ただし、本願出願人は、先に特開平7-138010号公報において、物理的強度の点で十分に満足できる薬品賦活成型活性炭を開示しているが、物理的強度及び残留塩素除去能の両方において十分に満足できる薬品賦活成型活性炭を大量かつ容易に供給することができないのが現状である。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明によれば、薬品賦活しうる活性炭原料と賦活薬品との混合物を常法により反応させて得られる反応物を成型し、次いで焼成し、洗浄した後、実質的に酸素を含まない不活性ガス中で熱処理して得られた活性炭からなる浄水用材が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】この発明の浄水用材を構成する活性炭は、薬品賦活法によって製造されるものであり、薬品賦活しうる活性炭原料が用いられる。その例としてはセルロース質（たとえば木屑、椰子殻）や澱粉質（例えばトウモロコシ、キビ、アワ、ヒエなどの穀物類）が挙げられる。これらの中で、椰子殻、木屑などのセルロース質のものが好ましい。

【0007】本発明において用いられる賦活薬品は、賦活成分が60重量%程度以上であるものが好ましく、より好ましくは65重量%程度以上であり、さらに好ましくは75重量%以上であるものである。賦活薬品中の水分含量は、25重量%程度以下のものが好ましく、より好ましくは20重量%程度以下、さらに好ましくは15重量%程度以下である。水分含量が25重量%程度以上の賦活薬品水溶液を用いると、反応させるのに時間を要するので好ましくない。また賦活成分含量が少なすぎると賦活効果が十分でない。ここで、60重量%程度以上の高濃度の賦活成分を含有し、かつ水分含量が25重量%程度以下の賦活薬品は、例えば、特開平5-163020号公報に記載の方法により、50重量%程度の低濃度賦活薬品水溶液を、減圧下、熱交換器等により水分除去し、濃縮することによって得ることができる。上記賦活薬品に含まれる賦活成分としては、リン酸、塩化亜鉛、塩化カルシウムなどの一般の賦活成分を挙げることができ、塩化亜鉛、リン酸が好ましく、塩化亜鉛がさらに好ましい。また、賦活成分以外に、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化第二鉄等の夾雑物を含んでいてもよい。これらの夾雑物の含有量は、賦活成分の濃度及び水分含量が

上記の範囲内であれば、特に限定されるものではない。

【0008】活性炭原料と賦活薬品における賦活成分との混合比は、乾燥固形物重量で1/1~1/2、5、好ましくは1/1~1/2である。

【0009】活性炭原料と賦活薬品の混合物は、常法により反応させる。ここで反応とは、活性炭原料を賦活薬品の作用で、分解、脱水させて黒色の物質を作ることを行う。反応の温度としては、水分を除去できる温度、つまり90℃程度以上が必要であり、温度を上げれば反応が早くなるが、180℃程度以上にすると、反応が進みすぎて、後工程における成型が困難になる。従って、90~180℃程度が好ましいが、より好ましくは140~170℃程度の温度範囲である。

【0010】この発明における上記混合物の反応は、反応終点が重要であり、成型するために最適な状態まで反応を進めることが必要である。反応終点は、反応物の重量を反応前の乾燥重量（活性炭原料乾燥重量+賦活薬品乾燥重量）に対する重量と比較することによって、決定することができる。つまり、反応物の重量が、反応前の乾燥重量に対して、90~115重量%になった時点で成型に付すのが望ましい。ここで反応物とは、水を含めて反応系に存在する物の総量を意味する。すなわち、活性炭原料は、反応に付すと黒くになると同時に、タール質を生成する。このタール質が、成型時及びその後工程の焼成時のバインダーとなって作用すると考えられる。よって、あまり反応を進め過ぎるとこのタール質がなくなり、成型が困難になるとともに、焼成後の製品の硬度がなくなり、緻密な成型活性炭ができない。一方、反応をあまり手前で止めると、残留水分が多くて成型時粒子間に水分が存在することとなり、焼成後の製品の充填密度が低く、緻密な成型活性炭ができない。

【0011】上記反応は、後の工程である成型工程まで連続的に行うことができるように、連続ニーダー及び連続押出成型機を用いることが好ましい。例えば、内部にバドル及びスクリー、外周にジャケット加熱器を具備した連続ニーダーを用いることが好ましい。この装置を用いることにより、反応時間、すなわち装置内での滞留時間を、バドル及びスクリーの回転数により調節することで、また加熱温度を調節することで最適な反応物を得ることができる。

【0012】次いで、上記で得られた反応物を成型する。この際、反応物温度が90~180℃となるように加温するとともに、脱気しながら緻密に成型することが好ましい。これにより、上記反応で生成したタール質を溶解させて粒子間にバインダーとして残し、緻密な成型物を得ることができる。反応物温度を90℃未満で成型すると、タール質が溶解しないことにより粒子間にタール質が広がらず、成型が困難となるとともに、焼成後の製品が粉化しやすくなる。一方、反応物温度を180℃以上にとると、成型時に反応物中の液成分（タール質と

水分）と固形成分との分離が起こり、成型が困難になる。成型物の形状は、錠剤状、板状、ペレット状、ブリケット状、フレーク状など自由に選ぶことができる。また成型物を所望の大きさに破碎した破碎形状でもよい。成型方法としては、例えば、プレス成型、押出成型等が挙げられるが、押出成型が好ましい。

【0013】続いて、上記で得られた成型物を焼成し、洗浄する。この際の焼成及び洗浄の方法は、薬品賦活炭の一般的製造に用いられる方法が適用される。たとえば、ロータリーキルン内において、500~700℃程度の温度にて、10分~1時間程度焼成することにより薬品賦活を行う方法が挙げられる。また、洗浄は、賦活薬品を除去するために行うものであり、賦活薬品として、例えばリン酸、塩化亜鉛、塩化カルシウム等を用いた場合には、温水又は冷水等で洗浄することが好ましく、また、この洗浄の前に、任意に塩酸、硫酸、ホウ酸等の酸性溶液で洗浄してもよい。なお、洗浄に続いて、乾燥に付してもよい。

【0014】この発明において製造される成型活性炭は特開平2-167809号公報又は特開平7-138010号公報に記載の方法で得られるものと同様である。

【0015】このようにして得られた薬品賦活成型活性炭は、さらに表面改質を目的として実質的に酸素を含まない不活性ガス中で熱処理される。ここで用いる実質的に酸素を含まない不活性ガスは、例えば、ヘリウム、キセノン、ネオン、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、燃焼排ガス等、活性炭と熱処理中に接触しても化学変化を起こさない性質を有するガスを意味する。熱処理は、200~1200℃、5分~20時間、好ましくは400~1200℃、10分~10時間、より好ましくは500~700℃、20分~5時間程度である。

【0016】上記により製造された活性炭は、1000m²/g以上、好ましくは1200m²/g以上、より好ましくは1500m²/g以上の比表面積を有している。ここで述べる比表面積は、-195℃の液体窒素沸点において窒素ガスを吸着させ、絶対圧0.02~0.1の範囲で圧力と吸着量の関係を求め、B. E. T. 理論に基づき算出したものであり、測定には、例えばASAP2400（Micromeritics社）等の自動表面積測定装置を用いることができる。また、上記比表面積は充填密度との関係においても限定される。すなわち上記比表面積と充填密度との積が、一般に250m²/ml以上、好ましくは300m²/ml以上、より好ましくは500m²/ml以上である。この発明の活性炭において、充填密度とはJIS法（JIS K 1474）による粒度が0.355~0.150mmの活性炭を、JIS法（JIS K 1474）に準じて測定されたものをいう。

【0017】また、本発明の活性炭は、銀添着されていてもよい。銀添着活性炭を製造する方法は、例えば特開

昭59-193134号公報に記載の方法で製造することができる。具体的には、銀及び又は無機の銀化合物と、水難溶性のカルシウム、マグネシウム、アルミニウムの酸化物、水酸化物又は酸素塩酸、もしくは水溶性アルカリ土類金属塩とを活性炭に添着させて製造することができる。ここで、銀としては、金属銀、コロイダル銀、銀イオン等、無機の銀化合物としては、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等のハロゲン化銀、硝酸銀、硫酸銀、リン酸銀、硫化銀、塩素酸銀、ケイ酸銀等が挙げられる。また、水難溶性のカルシウム、マグネシウム、アルミニウムの酸化物、水酸化物又は酸素塩酸としては、ブルーサイト、マナサイト、ハイドロタルサイト、アルナイト、カルサイト、マグネサイト、ドロマイト、アバタイト、トバモライト、ゾーノトライト等が挙げられる。また、水溶性アルカリ土類金属塩としては、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム、硫酸マグネシウム等が挙げられる。銀及び又は無機の銀化合物、任意に水難溶性のカルシウム、マグネシウム、アルミニウムの酸化物、水酸化物又は酸素塩酸、もしくは水溶性アルカリ土類金属塩を水又は有機溶媒に溶解又は懸濁して、これに上記で得られた活性炭を浸漬するか又は散布するか等により活性炭に含浸させ、その後乾燥し、必要によりさらに焼成して製造することができる。

【0018】この発明の浄水用材は、薬品賦活法で製造された活性炭である。薬品賦活法では主として薬品により原料中の水素と酸素とを水として除く機構で賦活が進行する。これに対し、ガス賦活法では、水蒸気等の賦活ガスで原料の炭素基質をガス化させる機構で賦活が進行する。従って、本発明で得られる薬品賦活成型活性炭はガス賦活活性炭に比べ収率が高く、浄水用材に必要な緻密で強固な性状を備えている。一般に浄水器においては活性炭と水との接触時間が短いため、水の細孔内移動速度が脱塩素性能に大きく関与する。本発明による浄水用材は、ガス賦活活性炭と比較して大きい細孔を多く有することから水との接触効率がよく、接触時間が特に短い小型浄水器用途においても脱塩素性能を十分に得ること*

*ができる。

【0019】また、浄水器内で菌が繁殖し衛生的見地から問題となる場合があるが、活性炭に、銀又は銀化合物が添着され、さらに無機成分が共存することによって、浄水器内の菌の繁殖を抑制することができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例によりこの発明を詳細に説明するが、この発明はこれに限定されるものではない。

【0021】実施例1

10 活性炭原料として木粉と、賦活薬品として75重量%の塩化亜鉛水溶液とを、乾燥固形物重量比として1/0.6~1/3.0までの各割合で連続的にバドルミキサー内に導入し、混合した。この混合物をジャケット加熱式連続ニーダーにて、成型に適した反応度合いになるように180℃程度の温度で、5分間程度反応させた。さらに、この反応物を連続押し出し成型機に導入し、反応物の温度を160℃程度で、ペレット状に成型した。続いて、得られた成形品を650℃程度で60分間焼成し、焼成品を塩酸で洗浄した後、温水で洗浄することにより、塩化亜鉛を除去した。

20 【0022】その後、乾燥して得られた薬品賦活成型活性炭を窒素雰囲気下で室温から800℃程度まで約10℃/分で昇温し、さらに800℃程度で約30分間熱処理した。この熱処理品を窒素ガス中で室温まで冷却し、0.355~0.150mmに粒度を調整した。また、比較のため、市販の浄水用活性炭（ヤシ殻水蒸気賦活破砕炭）を同様の粒度調整した。さらに、市販の薬品賦活顆粒炭を同様に熱処理するとともに、同様の粒度に調整した。得られたこれらの活性炭を50mlのカラムに充填し、25℃、2.0±0.2ppm残留塩素含有水をSV1800/時間で通水し、オートリジン法により残留塩素濃度を測定した。なお、除去率80%に低下した時点の通水量を残留塩素除去能力として測定した。その結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	乾燥木粉/塩化亜鉛 混合比	熱処理温度 ℃	充填密度 g/ml	比表面積 m ² /g	比表面積 m ² /ml	通水量 l/ml	備考
比較例1	1/0.60	800	0.53	1102	584	18.7	
実施例1	1/1.00	800	0.42	1296	540	30.3	
実施例2	1/1.50	800	0.36	1449	525	34.1	
実施例3	1/1.75	800	0.38	1334	507	29.1	
実施例4	1/2.00	800	0.29	1278	364	23.3	
実施例5	1/2.50	800	0.22	1464	328	22.2	
比較例2	1/3.00	800	0.21	1394	286	19.7	
比較例3	—	—	0.51	1043	534	19.5	浄水用活性炭
比較例4	—	800	0.22	1298	279	18.7	薬品賦活顆粒

【0024】また、乾燥木粉と塩化亜鉛比とを1/1.5の混合割合で反応させ、上記と同様の方法により得られた薬品賦活成型活性炭を同様の条件下で、種々の温度

で熱処理を施し、残留塩素除去能力を測定した。その結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

	乾燥木粉/塩化亜鉛 混合比	熱処理温度 ℃	充填密度 g/ml	比表面積		通水量 l/ml
				m ² /g	m ² /ml	
比較例5	1/1.50	—	0.35	1664	574	5.0
比較例6	1/1.50	300	0.35	1657	573	14.6
実施例6	1/1.50	400	0.35	1595	550	28.6
実施例7	1/1.50	500	0.35	1583	548	33.8
実施例8	1/1.50	600	0.35	1581	550	39.9
実施例9	1/1.50	700	0.35	1576	548	36.9
実施例2	1/1.50	800	0.36	1449	525	34.1
実施例11	1/1.50	1200	0.39	1343	524	29.8

【0026】実施例2

乾燥木粉と塩化亜鉛比とを1/1.5の混合割合で反応させ、上記と同様の方法により得られた薬品賦活成型活性炭を同様の条件下で、800℃、30分間熱処理して活性炭Aを得た。この活性炭A100gに、硝酸銀0.157g（銀換算0.1g）を50mlの水に溶解した水溶液を均一に散布した後、水洗、乾燥して銀添着活性炭を得た。さらにこの銀添着活性炭5gと無機成分として骨炭0.5gとを混合して銀添着活性炭Bを得た。また、比較例として市販の活性炭（ヤシ殻水蒸気賦活破砕炭）を上記と同様に製造して銀添着活性炭Cを得た。
 <銀溶出量の測定>200mlの三角フラスコに浄水用材を2.0g入れ、これに蒸留水100mlを加え、2*

*5℃で一昼夜放置後濾過し、ICP発光分析装置にて銀濃度を測定した（表3）。

<滞留水中における抗菌作用>滅菌広口試薬瓶（240ml容）に水道水100ml及び浄水用材5.5gを添加した。これに試験菌溶液（*Pseudomonas aeruginosa* IFO3080及び*Escherichia coli* IFO3044 5.0×10⁷ cell/mlを含有）を0.5ml注入し、25℃の恒温器内に24時間放置し、上澄み液の生菌数を混釈平板培養法（標準寒天培地35℃、48時間）で測定した。その結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

	銀溶出量 ppb	生菌数 cell/ml	通水量 l/ml
活性炭A		6.0×10 ²	34.1
銀添着活性炭B	10以下	0	32.5
銀添着活性炭C	10以下	0	18.9

【0028】

【発明の効果】この発明によれば、物理的強度の点からも満足することができ、かつ残留塩素除去性能に優れた※

※薬品賦活による活性炭を提供することができることとなる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C02F 1/50	531		C02F 1/50	531E
	540			540F
	560			560B
1/58			1/58	L